

041600448

Application Number: 01114194

Application Date: 7/4/2001

Title: Process for preparing nano Y zeolite molecular sieve carried by kaolin microspheres

Applicant(s) Name: Dalian Inst of Chemicophysics, Chinese Academy of Sciences

Postal Code: (116023)

Inventor(s) Name: Xu Mingcan, Cheng Mojie, Bao Xinhe

Priority Data:

Attorney & Agent: xu zongfu

Agency: Shenyang Patent Agency of the Chinese Academy of Sciences

Agency address: no. 1 Sanhao Street, the City of Shenyang, Liaoning Province Postcode: 110013

Sect

Country & City Code: Shenyang(89)

Intl. Class. Nr.: C01B 39/04

Category Class. Nr.:

Approval Number: 0000000

Approval Pub. Date:

Publication number: 1393402

Publication date: 1/29/2003

Granted Patent Date:

Granted Pub. Date:

Legal Status: Publication

Amount of claim(s): 001

Document Page(s): 005

Figure Page(s): 01

Microfiche Nr.:

Abstract

A nanometre zeolite molecular sieve Y carried by kaolin microsphere is prepared through preparing guiding agent; adding it to sodium citrate, magnetically stirring for 1.5-3 hr; adding calcined kaolin microspheres, mechanically stirring, dripping 28-32% solution of sulfuric acid to obtain a gel, oscillation homogenizing, then crystallizing at 90-110 deg.C, and separation. It has good hydrothermalstability.

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 39/04



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 01114194.8

[43]公开日 2003年1月29日

[11]公开号 CN 1393402A

[22]申请日 2001.7.4 [21]申请号 01114194.8

[71]申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

[72]发明人 许名灿 程漠杰 包信和

[74]专利代理机构 沈阳科苑专利代理有限责任公司

代理人 许宗富 周秀梅

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

[54]发明名称 高岭土微球担载纳米沸石分子筛Y的制备方法

[57]摘要

一种高岭土微球担载纳米沸石分子筛Y的制备方法。其步骤：1)制备导向剂；2)取导向剂加入柠檬酸钠，磁力搅拌1.5~3小时；其导向剂与柠檬酸钠重量比为65~75:2.5~3.5；3)将焙烧后的高岭土微球加入步骤2)溶液中，机械搅拌，加入量与所述溶液的重量比为65~75:4~15；4)滴入硫酸溶液，滴入量为步骤3)中所述溶液重量的23~32%，浓度为28~32%，得到凝胶，振荡均匀后于90~110℃下晶化；5)取上述产物进行分离得到高岭土微球担载纳米沸石分子筛Y产物。它水热稳定性好。

ISSN1008-4274

1. 一种高岭土微球担载纳米沸石分子筛 Y 的制备方法，其特征在于：
在高岭土微球上生长晶粒，具体步骤为：

(1) 制备导向剂：

1) 称取 28~32% 浓度的硅溶胶，按 55~65: 15~25 的重量比加入 NaOH，振荡溶解；
2) 按重量比 40~45: 10~15: 8~12 另称取水，加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH，搅拌溶解； 28~32% 浓度的硅溶胶和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的重量比为 55~65: 10~15；
3) 将步骤 2) 中所述溶液加入步骤 1) 所述溶液中，磁力搅拌 1~3 小时，室温老化 1~15 天，制成导向剂；

(2) 取上述导向剂加入柠檬酸钠，磁力搅拌 1.5~3 小时；其中导向剂与柠檬酸钠重量比为 65~75: 2.5~3.5；

(3) 将 600~650℃ 烘烧后的高岭土微球加入步骤 (2) 溶液中，机械搅拌 5~8 小时，加入量与所述溶液的重量比为 4~15: 65~75；

(4) 滴入硫酸溶液，滴入量为步骤 (3) 中所述溶液重量的 23~32%，浓度为 28~32%，得到凝胶，振荡均匀后于 90~110℃ 下晶化 8~12 小时；

(5) 取出上述产物进行分离、抽滤、洗涤、干燥，得到高岭土微球担载纳米沸石分子筛 Y 产物。

高岭土微球担载纳米沸石分子筛 Y 的制备方法

本发明涉及原位合成担载的纳米沸石分子筛 Y 晶粒催化剂，具体地说是一种高岭土微球担载纳米沸石分子筛 Y 的制备方法。

沸石分子筛 Y 与高岭土混合成型的催化剂在催化裂化过程中有重要应用。纳米沸石分子筛 Y 制成催化剂可以提高柴油产率，但水热稳定性有待改善。在现有技术中，纳米沸石 Y 分子筛制备过程存在分离困难问题，难以工业应用；纳米沸石 Y 分子筛水热稳定性差也是制约其应用的一个重要原因。另外在高岭土浆中加入导向剂或晶种后，喷雾干燥成高岭土微球，在合成沸石分子筛 Y 的体系中，合成得到含沸石分子筛 Y 40%的产物。例如：美国专利（专利号 4493902，申请日 1985 年 1 月 15 日）公开了一种在高岭土微球上原位晶化合成沸石分子筛 Y 晶粒的方法，其特点是在高岭土微球成型前加入所谓的晶种，然后原位晶化形成沸石分子筛 Y。

本发明的目的是提供一种分离容易、水热稳定性好的高岭土微球担载纳米沸石分子筛 Y 的制备方法。

本发明的技术方案是：在高岭土微球上生长晶粒，具体步骤为：

(1) 制备导向剂：

1) 称取 28~32% 浓度的硅溶胶，按 55~65: 15~25 的重量比加入 NaOH，振荡溶解；

2) 按重量比 40~45: 10~15: 8~12 另称取水, 加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH, 搅拌溶解; 28~32% 浓度的硅溶胶和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的重量比为 55~65: 10~15;

3) 将步骤 2) 中所述溶液加入步骤 1) 所述溶液中, 磁力搅拌 1~3 小时, 室温老化 1~15 天, 制成导向剂;

(2) 取上述导向剂加入柠檬酸钠, 磁力搅拌 1.5~3 小时; 其中导向剂与柠檬酸钠重量比为 65~75: 2.5~3.5;

(3) 将 600~650°C 培烧后的高岭土微球加入步骤 (2) 溶液中, 机械搅拌 5~8 小时, 加入量与所述溶液的重量比为 4~15: 65~75;

(4) 滴入硫酸溶液, 滴入量为步骤 (3) 中所述溶液重量的 23~32%, 浓度为 28~32%, 得到凝胶, 振荡均匀后于 90~110°C 下晶化 8~12 小时;

(5) 取出上述产物进行分离、抽滤、洗涤、干燥, 得到含沸石晶粒的生长产物。

本发明具有如下优点:

1. 过程简单。本发明使用高碱性导向剂与担载的沸石分子筛 Y 晶粒作用, 在高岭土微球上能生长出 80~200 纳米的沸石分子筛 Y 晶粒。

2. 水热稳定性好。采用本发明制备沸石分子筛 Y 晶粒生长于高岭土微球上, 该担载的沸石分子筛 Y 晶粒的水热稳定性好, 明显高于非生长在高岭土微球上的分子筛 Y 晶粒的水热稳定性(见图 1)。非生长在高岭土微球上的分子筛 Y 经 650°C 水热处理后分子筛的结晶度几乎全部丧失, 说明大部分转化为无定型物质, 其水热稳定性差; 而担载的沸石分子筛 Y 在

650°C 水热处理后结晶度变化不大。

3. 分离容易。由于本发明采用直接将纳米 Y 晶粒生长在高岭土微球上措施，解决了工业上大规模生产纳米分子筛中难以过滤的问题。

图 1 为本发明实施例 1 的 Y 分子筛结晶度 X-射线衍射 (XRD) 谱图。

下面结合实施例和附图详述本发明。

实施例 1

在高岭土微球上生长晶粒，具体步骤为：

(1) 制备导向剂：

称 60.1g 30% 的硅溶胶到 250ml 圆底烧杯中，加入 19.5g NaOH，振荡使安全溶解；取小烧杯，称 42g 水，加入 12.5g 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ，9g NaOH，搅拌使完全溶解；然后，加入到前面 250ml 圆底烧杯中，磁力搅拌 1 小时，室温老化 5 天；

(2) 取 71.6g 老化后的导向剂，加入 2.8g 柠檬酸钠，磁力搅拌 2 小时；

(3) 将 600°C 培烧后的高岭土微球 6.0g 加入到步骤 (2) 烧杯中，机械搅拌 6 小时；

(4) 滴入配好的硫酸溶液 (已标定的 98% 浓硫酸 15.4g，稀释到 35.6g 水中) 25.5g，将得到的凝胶振荡均匀，于 100°C 下晶化 10 小时；

(5) 取出分离、抽滤、洗涤，120°C 烘箱内干燥，得到高岭土微球担载纳米沸石分子筛 Y 的粉体 (c) 产物约 4 克，含沸石分子筛 Y 晶粒约 20%，晶粒大小为 100~200nm；及没在高岭土微球上生长的纳米沸石分子筛 Y 的粉体 (a)。

如图 1 所示，实施例 1 中获得的纳米 Y 粉体 (a)，在 650°C 采用 100% 水气处理 2 小时后得到纳米 Y 粉体 (b)。实施例 1 原位晶化制备的高岭土微球担载纳米 Y (c)，在 650°C 采用 100% 水气处理 2 小时后得到高岭土微球担载纳米 Y (d)。图 1 比较了 Y 分子筛结晶度的变化。可以看出：非生长在高岭土微球上的分子筛 Y 经 650°C 水热处理后分子筛的结晶度几乎全部丧失，说明大部分转化为无定型物质，其水热稳定性差；而担载的沸石分子筛 Y 在 650°C 水热处理后结晶度变化不大。因此，原位晶化制备的高岭土微球担载纳米 Y 比纳米 Y 粉体的稳定性好。

实施例 2

在高岭土微球上生长晶粒，具体步骤为：

(1) 制备导向剂：

称 57g 32% 的硅溶胶到 250ml 圆底烧杯中，加入 25g NaOH，振荡使安全溶解；取小烧杯，称 40g 水，加入 15g 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 12g NaOH，搅拌使完全溶解；然后，加入到前面 250ml 圆底烧杯中，磁力搅拌 1 小时，室温老化 15 天；

(2) 取 65g 老化后的导向剂，加入 3.5g 柠檬酸钠，磁力搅拌 3 小时；

(3) 将 650°C 焙烧后的高岭土微球 10.0g 加入到步骤 (2) 烧杯中，机械搅拌 8 小时；

(4) 滴入配好的硫酸溶液 (32% 浓度) 18g，将得到的凝胶振荡均匀，于 110°C 下晶化 8 小时；

(5) 取出分离、抽滤、洗涤，120°C 烘箱内干燥，得到为高岭土微球

上生长的纳米沸石分子筛 Y 的粉体产物约 7 克，含沸石分子筛 Y 晶粒约 20%，晶粒大小为 80~150nm。

实施例 3

在高岭土微球上生长晶粒，具体步骤为：

(1) 制备导向剂：

称 65g 28% 的硅溶胶到 250ml 圆底烧杯中，加入 15g NaOH，振荡使安全溶解；取小烧杯，称 45g 水，加入 10g 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 11g NaOH，搅拌使完全溶解；然后，加入到前面 250ml 圆底烧杯中，磁力搅拌 1 小时，室温老化 8 天；

(2) 取 75g 老化后的导向剂，加入 2.5g 柠檬酸钠，磁力搅拌 1.5 小时；

(3) 将 630℃ 烘烧后的高岭土微球 4.0g 加入到步骤 (2) 烧杯中，机械搅拌 5 小时；

(4) 滴入配好的硫酸溶液 (浓度 28%) 22.4g，将得到的凝胶振荡均匀，于 90℃ 下晶化 12 小时；

(5) 取出分离、抽滤、洗涤，120℃ 烘箱内干燥，得到为高岭土微球上生长的纳米沸石分子筛 Y 的粉体产物约 3 克，含沸石分子筛 Y 晶粒约 20%，晶粒大小为 100~200nm。

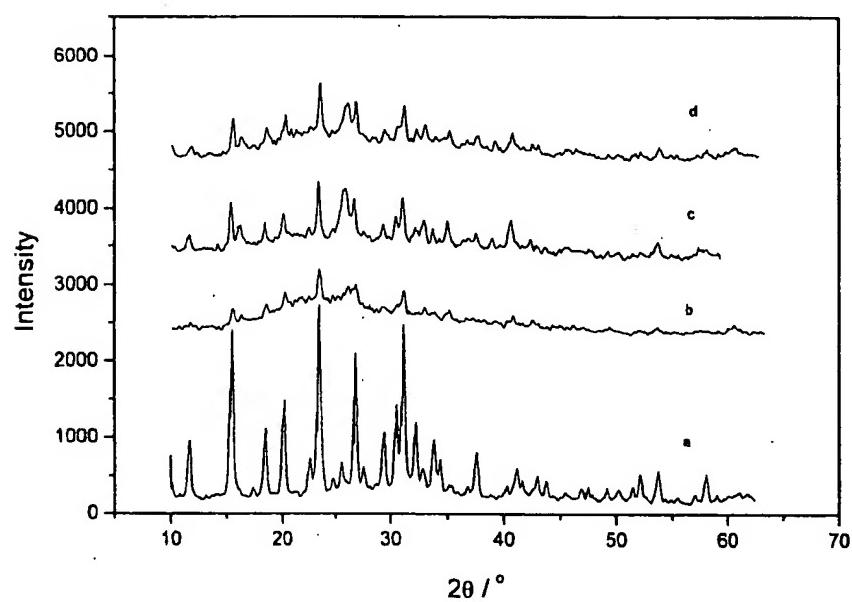


图 1